



TITLE:

Water-based Synthesis of Oxide Semiconductor Fine Particles for Efficient Photocatalyst Systems(Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

Okunaka, Sayuri

CITATION:

Okunaka, Sayuri. Water-based Synthesis of Oxide Semiconductor Fine Particles for Efficient Photocatalyst Systems. 京都大学, 2016, 博士(工学)

ISSUE DATE:

2016-03-23

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k19737>

RIGHT:

許諾条件により本文は2017-02-01に公開

| | | | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|-----------|
| 京都大学 | 博士（工学） | 氏名 | 奥 中 さ ゆ り |
| 論文題目 | Water-based Synthesis of Oxide Semiconductor Fine Particles for Efficient Photocatalyst Systems（高効率光触媒反応システムのための酸化物半導体微粒子合成プロセスの開発） | | |
| <p>（論文内容の要旨）</p> <p>本論文は、可視光照射下において水を水素と酸素へと分解可能な高効率光触媒パネルの実証を目的とし、高活性酸化物半導体微粒子の新規合成およびその固定化プロセスの開発に取り組んだ研究の成果をまとめたものである。論文は5章で構成されている。</p> <p>第1章では、環境浄化用光触媒として実用化が進む酸化チタン光触媒のさらなる応用展開の拡大を目的とし、環境負荷の少ない新規水系プロセスによる高活性酸化チタン光触媒粒子および薄膜の作製を検討した。通常、反応性が極めて高いチタンイソプロポキシド(TIPT)に、予めアセチルアセトンを添加して安定化したゾルを、酢酸水溶液へ投入するという非常に簡便な方法で、安定な水系チタニアコロイドゾルを作製できることを見出した。この水系ゾル中のチタニアコロイド粒子は、微細な粒径(平均粒子径約 4 nm)、かつ、通常のコロイド溶液に比べて狭い粒径幅(粒度分布幅 1-10 nm)を有することが分かった。これは、水中で、チタニアコロイド粒子に一部アセチルアセトンが配位して TIPT の急激な加水分解を抑制するとともに、酢酸が加水分解反応および重縮合反応生成物を解膠するために、アモルファスナノ粒子として安定分散することが可能となっていると考えられた。この水系チタニアゾルを用いることで、簡単なスピコートを用いた様々な基板への製膜が容易となり、焼成後に均質かつ透明な TiO₂ 膜が作製できた。この TiO₂ 膜は、緻密なアナターゼ微粒子から構成され、既報の水系チタン錯体を用いて作製した膜に対して、紫外線照射下での光触媒反応において高い表面超親水化活性を示すことを実証した。</p> <p>第2章では、上記の安定な水性チタニアコロイドゾルを Ti 源として用いるチタン系複合酸化物光触媒粒子の新規合成プロセスの開発を目的として、可視光照射下において高効率に水から水素を生成可能な光触媒の一つである Rh ドープ SrTiO₃ (SrTiO₃:Rh)微粒子の合成を検討した。従来の固相法を用いて 1000℃ で焼成することで作製した SrTiO₃:Rh 粒子は粗大で不均一な粒子径(約 300-500 nm)を有し、その光触媒活性は十分とはいえない。これに対し、第1章で開発した安定な水系チタニアゾルに、他の金属塩(Sr および Rh 塩)およびアクリルエマルジョンを添加した溶液を乾燥し、高温で焼成するという極めて簡便なプロセスで合成した SrTiO₃:Rh 粒子は 1000℃ での焼成後も約 50 nm の比較的均一な粒径を有し、さらに可視光照射下におけるメタノール水溶液からの水素生成速度は、従来法で合成した試料の5倍以上となった。この高い光触媒活性は、本新規プロセスにより合成した粒子が、粒径が小さく表面の反応サイトが多いことに加え、光触媒反応中に電子と正孔の再結合サイトとなる格子欠陥が焼成過程において十分に低減されたことにより、光吸収によって生成した電荷を反応に有効に利用できることを示唆する。</p> | | | |

| | | | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|----|-----------|
| 京都大学 | 博士（工学） | 氏名 | 奥 中 さ ゆ り |
| <p>第3章では、第2章で合成した $\text{SrTiO}_3\text{:Rh}$ 微粒子をペースト化してガラス基板上にスクリーン印刷し焼成することにより、膜厚および細孔構造が制御された多孔質光触媒パネルを作製し、これを用いて高効率な可視光水素生成の実証を目指した。$\text{SrTiO}_3\text{:Rh}$ 膜は、スクリーン印刷を用いて粒子分散ペーストをガラス基板上に塗布して焼成するという簡単な方法で膜厚を自在に制御した均質な多孔質膜の作製が可能であることを実証した。このようにして得られた光触媒パネルを水溶液中に静置して、メタノールを含む水溶液中において可視光照射を行うと定常的な水素生成が観察され、その速度は、固相法で合成した粗大粒子を用いて作製した膜に比べて厚い膜厚まで徐々に増加して飽和した。このことから、微粒子膜では、粒子表面で入射光が散乱されにくく、10 μm 程度の深さの膜内部まで光を透過させることができることが示唆された。さらに、微粒子膜における水素生成速度は、膜担持量と同等の粉末を用いた懸濁系における生成速度と同等であったことから、膜内部における反応物質および生成ガスの拡散が十分に可能であるものと考えられた。</p> <p>第4章では、可視光照射において高効率に水から酸素を生成可能な光触媒の一つである、モノクリニック-シーライト(s-m)相バナジウム酸ビスマス(BiVO_4)の更なる酸素生成能向上を目指し、新規な水系合成法を用いて微粒子を合成し、酸素生成速度への影響を検証した。まず各金属源を適切な錯形成剤を用いて水溶液中で安定化させることを検討し、V^{5+}に関しては、カルボキシル基を有する有機酸が、Bi^{3+}に関してはエチレンジアミン四酢酸(edta)のみが水溶液中で安定な錯体を形成することを見出した。このように、それぞれの金属カチオンを安定化した二種の水溶液を混合し、これを乾燥、焼成(500°C)するという極めて簡便な手法で s-m 相の BiVO_4 粒子を合成することに初めて成功し、得られた BiVO_4 粒子の粒径は、従来の固相法を用いて作製した BiVO_4 粒子の粒径(1–10 μm)に比べて小さく、300 nm 以下であった。特に V^{5+} に対する錯形成剤として酒石酸を用いて合成した BiVO_4 粒子の粒径は 80 nm 程度と最も小さく、可視光照射下における水からの酸素生成反応において最も高い活性を示し、その酸素生成速度は従来法で合成した試料のおよそ 5 倍となった。</p> <p>第5章では、第2章および第4章で開発した $\text{SrTiO}_3\text{:Rh}$ および BiVO_4 微粒子とを複合化した光触媒パネルを作製し、固体間電子移動をとまなう二段階励起型(Z スキーム型)による可視光水分解、すなわち水素と酸素の同時かつ定常的生成の実証を目指した。本研究において新規水系プロセスで合成した $\text{SrTiO}_3\text{:Rh}$ および BiVO_4 微粒子は、それぞれ一次粒子径約 100 nm 以下の均一な粒径を有していることから、両者を混合したペーストの調製とこれに続くスクリーン印刷が極めて容易であり、その焼成により両微粒子が適切に混合かつ接触した均質な多孔質膜が得られた。このようにして作製した、光触媒パネルを純水中に静置して可視光照射を行うと、水素と酸素が定常的に生成し、光触媒パネルを用いた可視光水分解に世界で初めて成功した。</p> | | | |

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、可視光照射下において水を水素と酸素へと分解可能な高効率光触媒パネルの実証を目的とし、高活性酸化物半導体微粒子の新規合成およびその固定化プロセスの開発に取り組んだ研究の成果をまとめたものである。論文は序論および5章で構成されており、得られた成果の概要は以下の通りである。

第1章では、水溶液媒中におけるチタンアルコキシドの加水分解を、酢酸とアセチルアセトンを適切に用いて制御することにより、平均粒子径約4 nmの極めて安定な水性チタニアコロイドゾルを形成出来ることを初めて見出すとともに、このチタニアコロイドゾルをガラス基板上に塗布・焼成して得られたTiO₂ナノ粒子からなる薄膜が、優れた透明性と高い光触媒活性を示すことを明らかにしている。第2章では、上記の安定な水性チタニアコロイドゾルをTi源として用いる新規な水系合成プロセスを開発し、約50 nmの均一な粒径を有するRhドーパ型SrTiO₃ (SrTiO₃:Rh) 微粒子を合成することに初めて成功し、従来法で合成した試料に比べて5倍以上の高い可視光水素生成活性を示すことを明らかにしている。第3章では、このSrTiO₃:Rh微粒子をペースト化してガラス基板上にスクリーン印刷し焼成することにより、膜厚および細孔構造が制御された多孔質光触媒パネルを作製し、従来の光触媒粒子を懸濁させた系に比べ同条件下において高い水素生成効率を示すことを明らかにしている。第4章では、可視光酸素生成用光触媒として知られているBiVO₄の微粒子合成を検討し、水溶液中においてBiおよびVカチオンをそれぞれ異なる配位子で安定化した後に混合し、乾燥・焼成する新規な合成プロセスにより、約80 nmの均一な粒径を有し、従来法で合成した試料の5倍以上の可視光酸素生成活性を示すBiVO₄微粒子の合成に成功している。第5章では、第2章および4章で合成したSrTiO₃:RhおよびBiVO₄微粒子を混合ペースト化し、3章で得られた知見を元にして光吸収特性と物質移動が最適化された多孔質光触媒パネルを作製し、これを水中に静置して可視光を照射することで水素と酸素が定常的に生成することを実証し、光触媒パネルを用いた可視光分解に初めて成功している。

本論文は、高活性光触媒微粒子を合成可能な水系プロセスを新規に開発するとともに、合成した微粒子を基板上に固定化するプロセスも開発し、高効率光触媒反応システムの構築に関して、新規性と独創性のある結果を報告するものであり、学術上、実際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成28年2月24日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。